This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Chemical Library
QD
341
.A2
F95c

I.

Ueber

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure.

II.

Ueber

α-Methyl-$\gamma\delta$-Pentensäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

+ from 12-15-05

VON

GUSTAV FÜEG

aus Mümliswil (Solothurn).

BASEL

SCHWEIZ. VERLAGS-DRUCKEREI G. BÖHM

1904.

I.

Ueber 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure.

142512

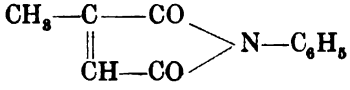
Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. *J. Piccard* und Dr. *R. Nietzki*, für das rege Interesse, mit dem sie meine Studien verfolgten, sowie meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. *F. Fichter* für die Anregung zu dieser Arbeit und für die bewährten Ratschläge, welche er mir bei der Ausführung derselben in reichem Masse erteilte, meinen bleibenden Dank auszusprechen.

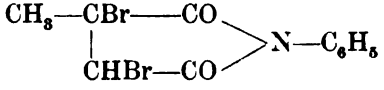
Theoretischer Teil.

E. Preiswerk (Diss. Basel 1902) hat gezeigt, dass durch die Einwirkung primärer Basen aus den Dibromadditionsprodukten der Citraconsäure glatt die sogenannten Anilidocitraconanile und analoge Produkte entstehen, wenn man etwa in folgender Weise verfährt:

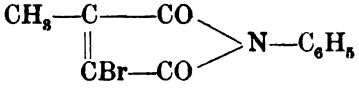
Citraconsäure wird zunächst in das Anil verwandelt



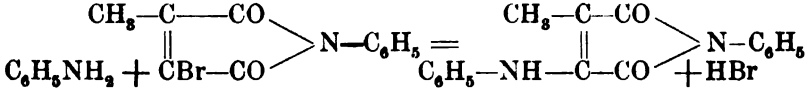
und dieses addiert Brom unter Bildung des Dibrombrenzweinsäureanils



welches bei der Einwirkung von Anilin zunächst Bromwasserstoff abspaltet, zum Bromcitraconanil



das dann seinerseits mit Anilin reagiert zum Anilidocitraconanil

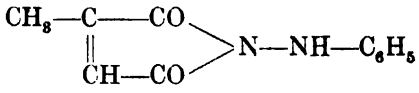


E. Tschudin (Diss. Basel 1903) hat in einer ausführlichen Untersuchung die Allgemeinheit dieser Reaktionenfolge dar-

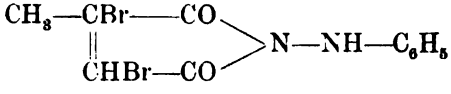
getan, und es ist ihm ausserdem gelungen, eine Erklärung für die intensive Gelbfärbung der Alphyl-amido-citracon-alphylimide zu geben.

Ich wollte nun versuchen, die geschilderten Reaktionen mit Hilfe von Phenylhydrazin durchzuführen.

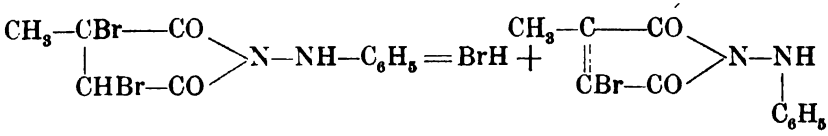
Das von *Michael* und *Palmer* (American chemical Journal 9. 201; Beilstein, III. Auflage, Band IV., pag. 707) zuerst beschriebene Citraconphenylhydrazid



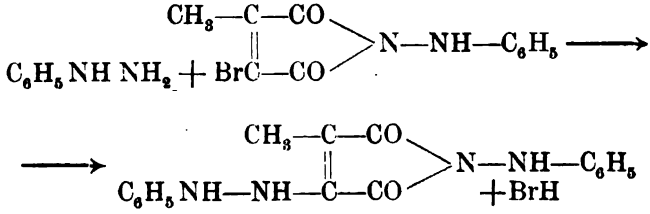
addiert zwei Bromatome unter Bildung des Citradibrombrenzweinsäurephenylhydrazids



das aber äusserst leicht schon unter den Bedingungen der Addition Bromwasserstoff abspaltet zum Bromcitraconsäurephenylhydrazid



sodass das letztere Derivat das Hauptprodukt ausmacht. Auf dieses Bromcitraconphenylhydrazid liess ich nun Phenylhydrazin einwirken genau in der Art, wie *E. Preiswerk* Anilin auf Bromcitraconanil einwirken liess:

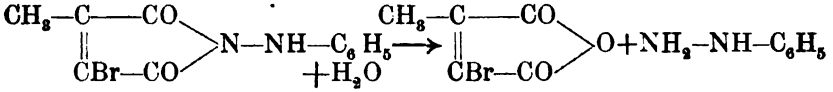


Leider zeigte es sich aber, dass das Produkt aus diesem Versuche nur eine amorphe, nicht krystallisierbare Masse war, so dass in dieser Richtung die Untersuchung aufgegeben werden musste.

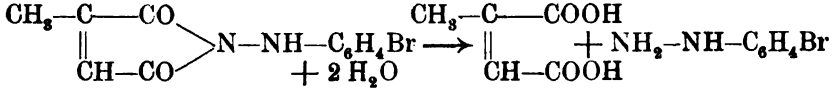
Der Misserfolg bei dem Versuche, Phenylhydrazin und Bromcitraconphenylhydrazid mit einander zur glatten Reaktion zu bringen, regte den Verdacht an, es sei vielleicht das Brom gar nicht als Substituent in den Citraconsäurerest eingetreten, sondern in den aromatischen Kern.

Um diese Frage zu entscheiden, stellte ich Verseifungsversuche mit dem Körper an.

Ein Bromcitraconphenylhydrazid muss sich bei der Verseifung spalten in Bromcitraconsäure bezw. deren Anhydrid und Phenylhydrazin



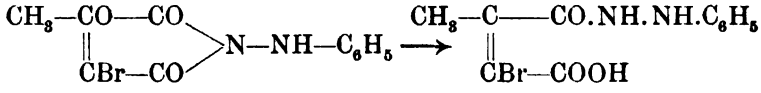
während ein Citracon-bromphenylhydrazid als Spaltprodukte liefern muss: Citraconsäure bezw. deren Anhydrid und Bromphenylhydrazin



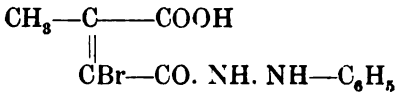
Das Resultat der Verseifungsversuche bewies eindeutig, dass das Brom in den Citraconsäurerest und nicht in den Phenylrest eingetreten war.

In anderer Richtung aber brachte der Verseifungsversuch etwas Neues: es bildete sich nämlich beim Erhitzen mit Salzsäure aus dem Bromcitraconphenylhydrazid durchaus nicht glatt Bromcitraconsäureanhydrid und Phenylhydrazin, sondern der Prozess blieb bei der einfachen Aufspaltung des

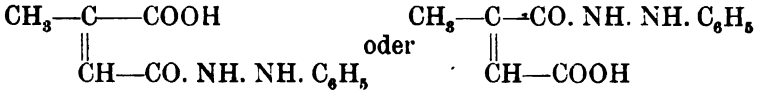
Imidringes stehen, und das Hauptprodukt war die Bromcitraconphenylhydrazidsäure



oder



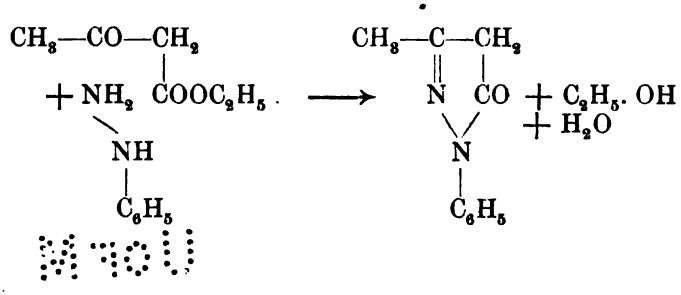
Ich habe mich überzeugt, dass auch das nicht bromierte gewöhnliche Cilraconphenylhydrazid durch Erhitzen mit Salzsäure glatt aufgespalten werden kann zur Citraconphenylhydrazidsäure



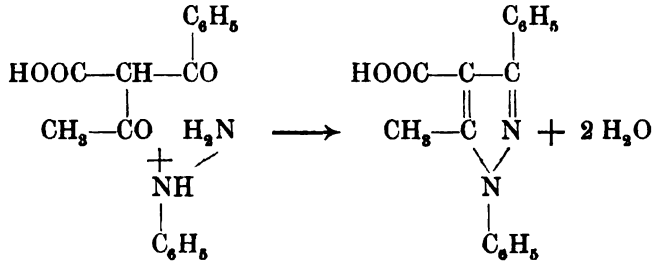
Und diese verschiedenen Beobachtungen veranlassten mich nun, die Reaktion zwischen Citraconsäure und Phenylhydrazin einem erneuten Studium zu unterziehen.

Citraconsäure und Phenylhydrazin.

Im Jahre 1883 stellte *Knorr* (Ber. XIII., 681) den ersten Körper dar, welcher den einfachen Pyrazolring enthält und zwar durch die bekannte Synthese mittelst Acetessigester und Phenylhydrazin

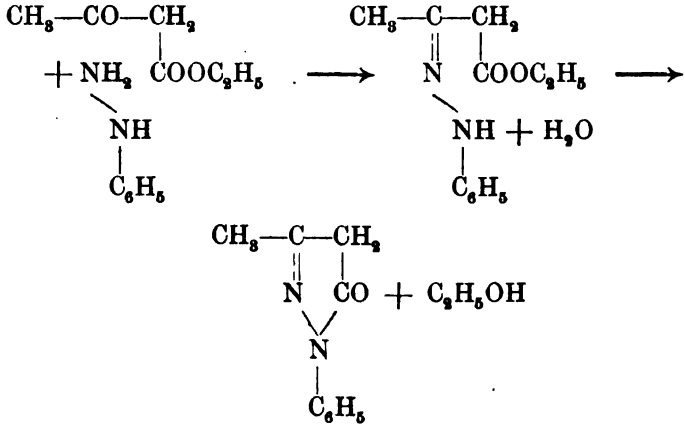


Dieser Körper leitet sich vom Pyrazolon ab, und *Knorr* gab ihm zuerst den Namen Oxymethylchinizin (Ber. XVII., 203, 2032), später nannte er ihn Phenylmethylpyrazolon. Inzwischen hatte *Knorr* eine allgemeine Regel gefunden, welche derartige Synthesen beherrscht, dass nämlich alle β-Diketone von der Formel R'—CO—CH R''—CO—R''' mit primären aromatischen Hydrazinen unter Bildung von Pyrazolderivaten kondensiert werden können, zum Beispiel (Ann. chem. Pharm., 238. 139)



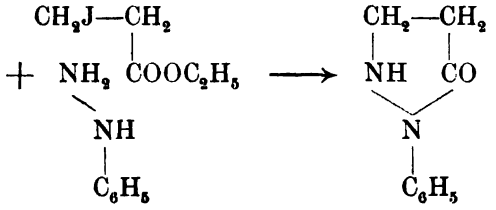
Wendet man an Stelle der β-Diketone die β-Ketonsäureester an, so erhält man sauerstoffhaltige Pyrazolderivate, eben die Pyrazolone, wie das Phenylmethylpyrazolon aus Acetessigester und Phenylhydrazin.

Solche Kondensationen verlaufen in zwei Phasen, indem zuerst das Hydrazon gebildet wird, das dann weiterhin Alkohol abspaltet

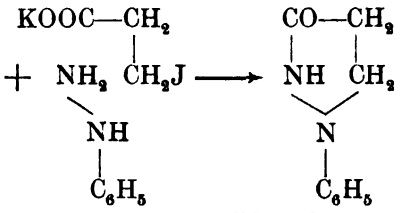


Seit der Entdeckung der Pyrazolderivate durch *Knorr* ist die Zahl der Pyrazolsynthesen eine ungeheuer mannigfaltige geworden. Ich beschränke mich hier auf einige Synthesen einzugehen, welche auf den von mir studierten Fall Bezug haben.

Phenylpyrazolidone entstehen bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Halogenfettsäuren, und zwar kann die Reaktion in zwei Richtungen verlaufen, je nachdem die NH_2-gruppe oder die NH-gruppe des Phenylhydrazins mit der Carboxylgruppe in Reaktion tritt (was durch Verwendung von Ester oder Alkalisalz bis zu einem gewissen Grad bedingt werden kann) z. B.

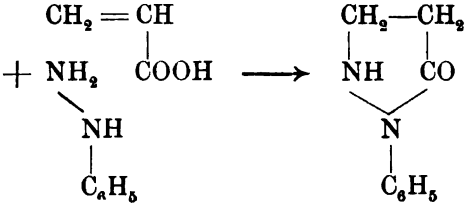


1-Phenyl-5-pyrazolidon

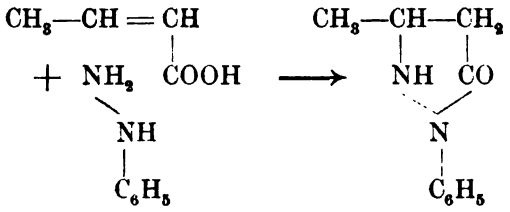


1-Phenyl-3-pyrazolidon

Allgemeiner noch als diese Methode ist die Bildungsweise der Pyrazolidone durch Addition von Phenylhydrazin an ungesättigte Säuren, z. B. Acrylsäure

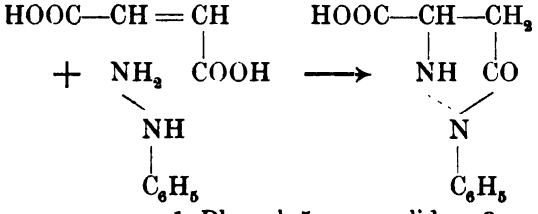


oder mit Crotonsäure



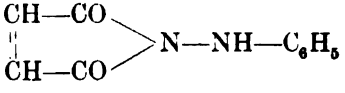
1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon

P. Duden (Ber. XXVI., 117) ging in dieser Richtung noch einen Schritt weiter, indem er auch zweibasische ungesättigte Säuren der Reaktion unterwarf, z. B. mit Maleïnsäure erhielt er

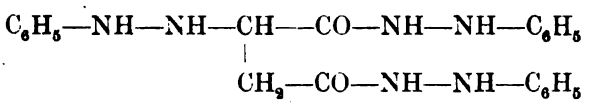


1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure

Zur Erzielung dieser Synthese kann man entweder einfach die wässerigen Lösungen von einer Molekel Maleïnsäure und einer Molekel Phenylhydrazin miteinander kochen, oder man erhitzt direkt ohne Lösungsmittel gleiche molekulare Mengen der beiden Komponenten auf gegen 125°. Bei Verwendung von Eisessiglösungen gibt Maleïnsäure das Maleïnphenylhydrazid

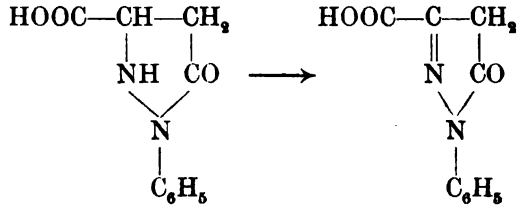


Bei Verwendung von überschüssigem Phenylhydrazin endlich entsteht das sogenannte Phenylhydrazinbernsteinsäurediphenylhydrazid



das beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auch wieder unter Abspaltung von Phenylhydrazin die 1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure gibt. *)

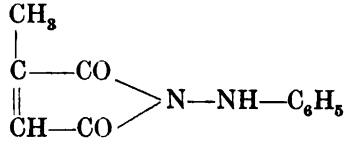
Das gemeinschaftliche an allen bisher besprochenen Pyrazolidonderivaten ist das, dass sie sich leicht z. B. mit Hilfe von Quecksilberoyd in die entsprechenden Pyrazolonderivate überführen lassen. Auch andere Oxydationsmittel führen zu diesem Ziel: so erhielt beispielsweise *Duden* aus der 1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure mit Eisenchlorid die 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure nach



Diese bequeme Ueberführung der Pyrazolidonderivate in die meist sehr gut bekannten und genau studierten Pyrazolonderivate ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung der Konstitution der ersteren.

Die Citraconsäure verhält sich nicht wie die Maleïnsäure bei der Behandlung mit Phenylhydrazin.

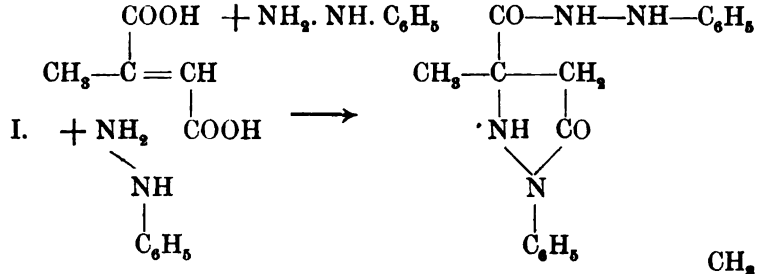
Ob man in wässeriger Lösung arbeitet oder direkt Citraconsäure und Phenylhydrazin in äquimolekularen Mengen zusammenbringt, immer erhält man das charakteristische Citraconphenylhydrazid

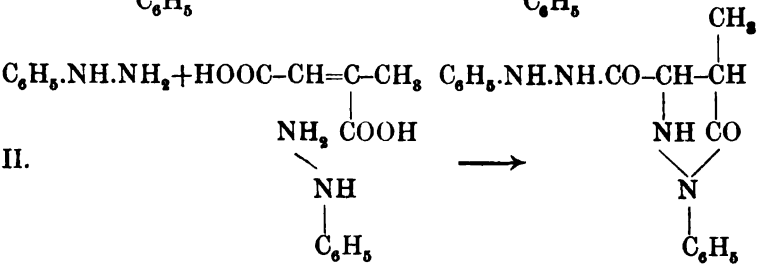


*) Bezüglich einer andern Auffassung des sogenannten Phenylhydrazinbernsteinsäurediphenylhydrazids vergleiche pag. 25 im experimentellen Teil.

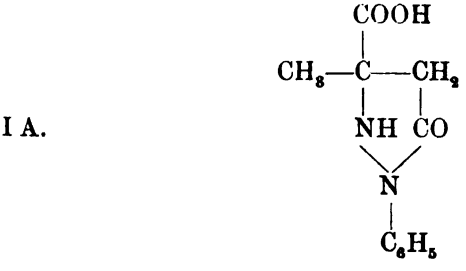
Aber dieses Bild ändert sich, sowie man mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin arbeitet; man erhitzt am besten zwei Molekeln Phenylhydrazin mit einer Molekel Citraconsäure in wässeriger Lösung, und erhält dabei einen wohl kristallisierten Körper, den ich nach genauer Untersuchung für das Phenylhydrazid einer Methyl-phenyl-pyrazolidoncarbonsäure ansehe. Denn bei der Verseifung der Körpers erhielt ich eine ebenfalls gut kristallisierende Methyl-phenyl-pyrazolidoncarbonsäure.

Die Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Citraconsäure zur Bildung eines Pyrazolidons kann sich nach zwei Richtungen vollziehen:



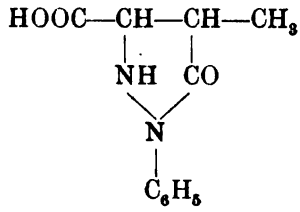


Die durch Verseifung aus den Hydraziden zu erhaltenden Methylphenylpyrazolidoncarbonsäuren müssten dann sein

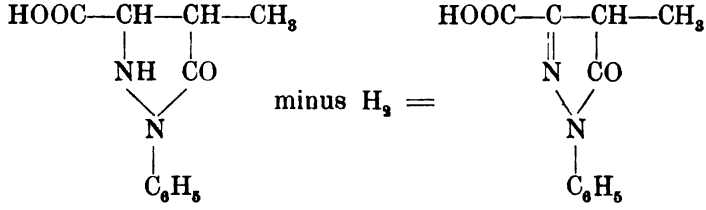


oder

II A.



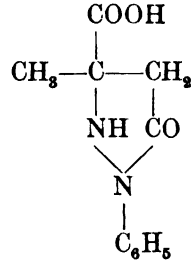
Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln ist leicht zu treffen. Bei der bekannten Oxydationsfähigkeit der Pyrazolidone muss ein Körper von der Formel II A sich leicht zu der bekannten 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure oxydieren lassen, nach



Bezüglich der letzteren vergleiche Arnold Ann. 246. 331.

Ein Pyrazolderivat von der Formel I A beansprucht grosses Interesse, weil es nicht ohne Weiteres oxydiert werden kann, da am 3-Kohlenstoffatom der notwendige Wasserstoff fehlt.

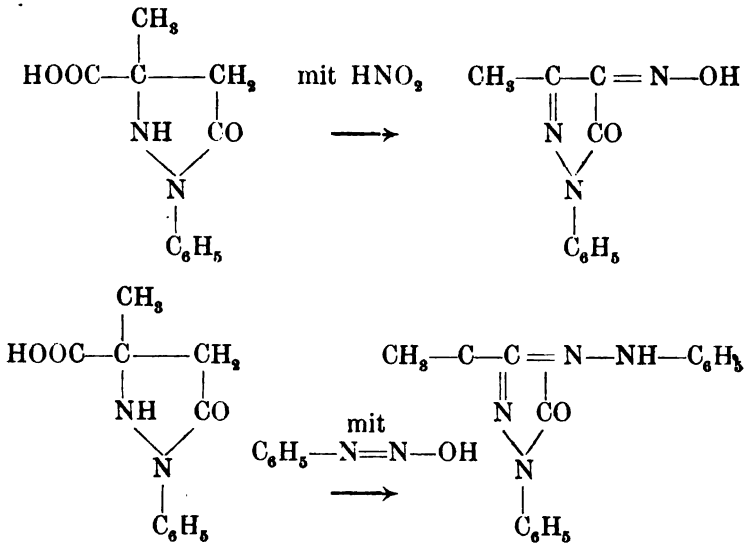
I A.



Nun ist in der Tat eine direkte Oxydation meiner Säure zum entsprechenden Pyrazolonderivat nicht durchführbar.

Bei zwei andern Reaktionen jedoch entstanden Produkte, die die Konstitution des fraglichen Körpers ohne Weiteres erkennen lassen.

Eine Säure von der Formel I A enthält die reaktionsfähige CH_2-gruppe, und muss demnach mit salpetriger Säure und Diazobenzol sich kombinieren lassen. In der Tat erhielt ich mit beiden Reagentien wohl charakterisierte Produkte, aber nicht die erwarteten Derivate der Phenylmethylpyrazolidoncarbonsäure, sondern Körper die unter Kohlendioxydabspaltung und Oxydation aus jener entstanden waren, und sich mit den längst bekannten Derivaten des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons identifizieren liessen:



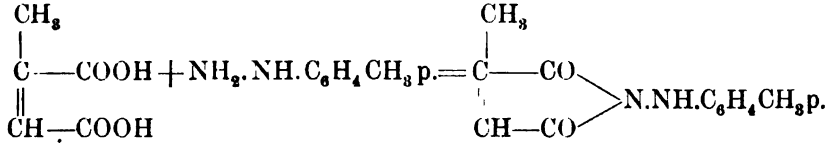
Dass sich bei der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure sehr leicht Kohlensäure abspaltet, ist ohne weiteres erklärlich, da es eine bekannte Tatsache ist, dass das Stickstoffatom in einem Ringsystem diejenige Carboxylgruppe am labilsten macht, die am nächststehenden Kohlenstoffatom, in Bezug auf den Stickstoff, steht. Eine besonders bevorzugte Stelle im Pyrazolidonring ist also die Stellung 3. Am schwersten geht die Abspaltung von Kohlensäure in der Stellung 4. Die gleiche Tatsache ist besonders bei den Pyridincarbonsäuren bekannt, wo die α-Carbonsäuren ausserordentlich leicht Kohlensäure abspalten.

Durch die Bildung des 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolons und des 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-pyrazolons ist die Konstitution meiner 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure gemäss der Formel I A sicher nachgewiesen.

Die übliche Oxydationsfähigkeit zu der entsprechenden Phenylmethylpyrazoloncarbonsäure fehlt völlig; dagegen aber gibt Eisenchlorid Pyrazolblau, offenbar indem intermediär 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon entsteht.

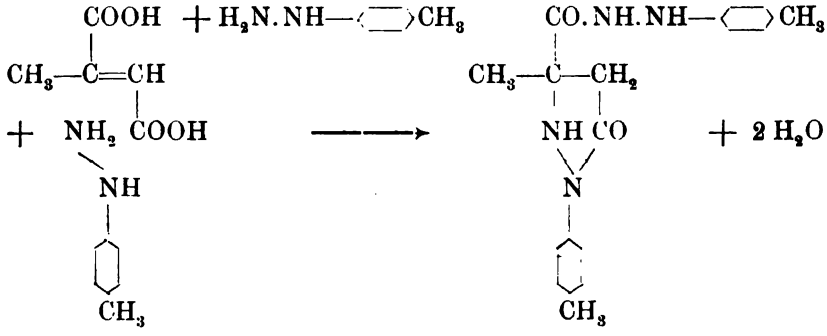
Citraconsäure und p-Tolylhydrazin.

In ganz analoger Weise wie Phenylhydrazin reagiert eine Molekel p-Tolylhydrazin mit einer Molekel Citraconsäure unter Bildung des Citracon-p-Tolylhydrazids



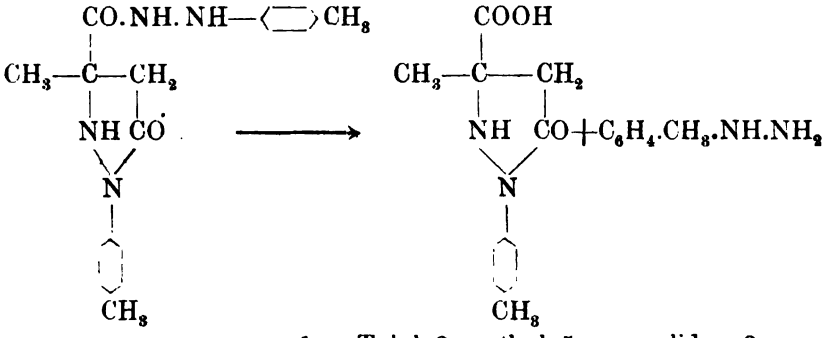
Dieser cyklische Körper ist schön gelb gefärbt.

Mit zwei Molekeln p-Tolylhydrazin kondensiert sich eine Molekel Citraconsäure zum weissen p-Tolylhydrazid der 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure



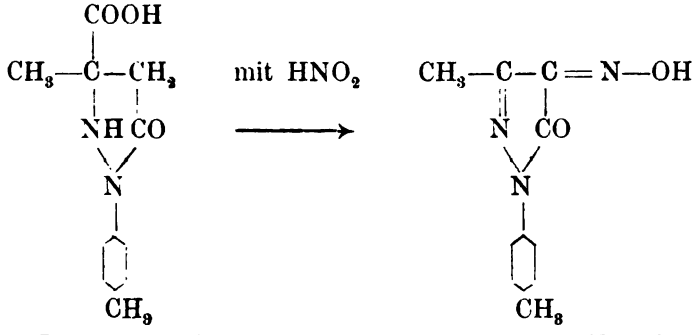
1-p-Tolylhydrazid der 1-p-tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure

Durch geeignete Verseifung dieses Körpers erhält man die 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure



1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure

Zur Indentifizierung dieser Säure stellte ich wieder die sehr schön kristallisierende Isonitrosoverbindung dar, welche den konstanten Schmelzpunkt von 173° zeigte. Die Bildung des Oxims ging wieder unter Abspaltung von Kohlensäure und Oxydation zu 1-p-Tolyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon vor sich, welche Verbindung von *Hippmeyer* (Diss. Jena. Hannover 1894) beschrieben ist.



Durch die Bildung dieses Körpers ist die Konstitution der Säure bewiesen.

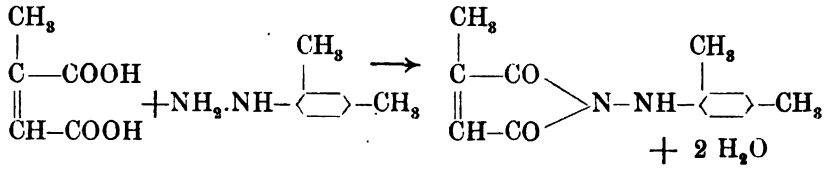
Citraconsäure und Xylylhydrazin (2. 4).

Auch mit zwei Molekeln Xylylhydrazin und einer Molekel Citraconsäure wurde versucht das entsprechende Pyrazolidonderivat darzustellen, analog den schon beschriebenen Reak-

tionen. Dabei zeigte es sich, dass das Xylylhydrazin weit weniger reaktionsfähig ist als Phenyl- und p-Tolylhydrazin, und daher in viel geringerem Masse die Neigung besitzt, mit der Citraconsäure den Pyrazolidonring zu bilden.

Es resultierte bei allen Versuchen eine gelbe amorphe Masse, die keiner weitern Verarbeitung fähig war.

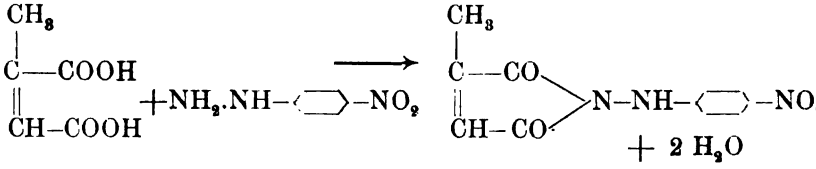
Deswegen begnügte ich mich mit der Kondensation äquimolekularer Mengen von Xylylhydrazin und Citraconsäure, und erhielt so glatt das sehr schön orangegelb gefärbte Citraconxylylhydrazid



Citraconsäure und p-Nitrophenylhydrazin.

Noch weniger Neigung wie Xylylhydrazin sich mit Citraconsäure zum Pyrazolidonring zu kondensieren zeigt p-Nitrophenylhydrazin. Zwei Molekel p-Nitrophenylhydrazin bilden mit einer Molekel Citraconsäure in wässeriger Lösung erhitzt glasartige, amorphe Produkte, die jede weitere Untersuchung unmöglich machten.

Im schroffen Gegensatz dazu kondensierten sich äquivalente Mengen von Citraconsäure und p-Nitrophenylhydrazin ohne weiteres glatt zum schön kristallisierenden Citracon-p-nitrophenylhydrazid.



Experimenteller Teil.

I. Citraconsäure und Phenylhydrazin.

1 Molekel Citronsäure und 1 Molekel Phenylhydrazin werden in wässeriger Lösung mit einander erhitzt. Nach 1 stündigem Erhitzen fällt ein gelber kristallinischer Körper aus, der aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 160° zeigt. Er erwies sich als identisch mit dem Citraconphenylhydrazid, das von *Michael* und *Palmer* (Am. J., 9. 201) dargestellt ist. Der Körper kristallisiert in gelben romboëdrischen Krystallen; als Nadeln, wie sie *Michael* und *Palmer* beschreiben, konnte ich ihn nicht erhalten.

Bromierung von Citraconsäurephenylhydrazid.

1 Molekel Citraconphenylhydrazid wird in Eisessig gelöst und dann mit der gleichen Menge Chloroform verdünnt, um das Erstarren der Lösung zu verhindern, da die Bromierung in einer Kältemischung bei einer Temperatur von nicht über 4° vorgenommen wurde. Am besten verläuft der Prozess, wenn man das Brom möglichst langsam unter zeitweisem gutem Umschütteln zutropfen lässt und dafür sorgt, dass die Temperatur immer zwischen — 5° und — 10° bleibt. Die Bromierung nimmt man wie gewohnt in einem Gefäss vor, dass mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist. Das Chloroform und der Eisessig werden nach beendigter Bromierung im Vacuum aus dem Wasserbade abdestilliert, und der Rückstand aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert.

Es resultierten zwei verschiedene Produkte, die durch fraktionierte Kristallisation leicht von einander zu trennen sind. Es kristallisiert zuerst das

Monobromcitraconphenylhydrazid

fast vollständig aus in schönen, gelben Kristallen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 136° besitzen. Das Monobromprodukt entsteht aus dem Dibromadditionsprodukt durch Abspaltung von Bromwasserstoff. Wenn man die Bromierung auch bei noch so niedriger Temperatur (— 14°) und noch so vorsichtig vornimmt, immer werden reichliche Mengen von Bromwasserstoff entwickelt.

Das Monobromcitraconphenylhydrazid ist leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser und Salzsäure.

Analyse:

0.1720 gr Substanz lieferten 0.1163 Ag Br.

Berechnet für C_{11} H_9 N_2 O_2 Br	Gefunden
Br — 28.51 %	28.70 %

Dibrombrenzweinsäurephenylhydrazid.

Aus der Mutterlauge des Bromcitraconphenylhydrazids scheidet sich nach dem teilweisen Abdestillieren das Dibromadditionsprodukt in halbkugelförmig angeordneten, aus kleinen in einander verfilzten Nadeln bestehenden gelblichen Kristallen aus, welche den Schmelzpunkt 144° zeigen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie beim Monobromprodukt.

Die Brombestimmung lieferte folgende Zahlen:

0.1615 gr Substanz lieferten 0.1712 gr Ag Br.

Berechnet für C_{11} H_{10} N_2 O_2 Br_2	Gefunden
Br = 44.19 %	44.12 %

Verseifung des Citraconsäurephenylhydrazid.

Durch verdünnte Kalilauge lässt sich das Citraconphenylhydrazid nicht aufspalten, wohl aber durch konzentrierte Salzsäure.

Der gelbe Körper wurde mit genügend viel konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr längere Zeit bei einer Temperatur zwischen 110° und 120° erhitzt, bis das gelbe Citraconphenylhydrazid vollständig zu dem weissen Körper verseift ist. Das stark salzsaure Gemisch wird mit Wasser verdünnt, um gebildetes salzsaures Phenylhydrazin in Lösung zu bringen, dann direkt abfiltriert und gut ausgewaschen.

Die so gewonnene Citraconphenylhydrazidsäure löst sich schwer in Aether, Alkohol, Wasser und Ligroïn. Aus Alkohol oder Essigester kristallisiert sie in halbkugelförmig angeordneten Nädelchen, welche unter Zersetzung zwischen 226° und 228° schmelzen.

Sie zeigt die Eigenschaften einer schwachen Säure.

Analyse:

1. 0.1552 gr Substanz lieferten 0.3360 gr CO_2 und 0.0769 gr H_2O
2. 0.1668 gr „ „ · 19 cm^3 N bei 19° und 734 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3N_2$	Gefunden I.	II.
C = 60.00 %	60.22 %	—
H = 5.44 %	5.62 %	—
N = 12.72 %	—	12.66 %

Phenylhydrazinocitraconphenylhydrazid.

Analog den Versuchen von *Preiswerk* bei der Darstellung des Anilidocitraconanils wurde versucht 1 Molekel Monobromcitraconphenylhydrazid mit 3 Molekeln Phenylhydrazin in Reaktion zu bringen. Die Reaktion verlief noch am besten, wenn man die beiden Komponenten im Oelbad bei 130°—150° erhitzte, bis keine Einwirkung mehr beobachtet werden konnte. Es resultierte eine braune schmierige Masse, die nach langem Schütteln mit verdünnter Salzsäure zu einem braunen Pulver zerfiel, das trotz vieler Versuche nicht kristallinisch erhalten werden konnte.

1-Phenyl-3-Methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure-phenylhydrazid.

13 gr Citraconsäureanhydrid werden mit 25 gr reinem, mehrmals destilliertem Phenylhydrazin mit $1^1/_2$ Liter Wasser in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Drahtnetz erhitzt. Man verfährt am besten so, dass man das Citraconsäureanhydrid zuerst vollständig in Wasser löst, und dann unter tüchtigem Schütteln das reine Phenylhydrazin dazugibt.

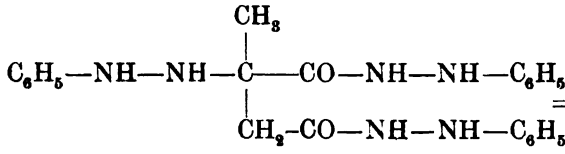
Es tritt zuerst eine geringe Erwärmung des Gemisches ein, indem sich citraconsaures Phenylhydrazin bildet. Nun beginnt man mit dem Erhitzen und wenn man die Lösung etwa eine Stunde im Sieden erhalten hat, beginnt sie sich zu trüben und bald scheiden sich gelbe Oeltropfen aus, die sich teils an den Wänden kristallinisch ansetzen, teils in der Lösung herumschwimmen, um dann bei längerem Kochen oder manchmal erst beim Erkalten sich kristallinisch abzuscheiden. Man erhitzt das Gemisch so lange, bis die überstehende Flüssigkeit vollständig klar geworden ist, was nach 2—3 stündigem Kochen gewöhnlich erreicht ist. Nach dem Erkalten wird die gelbe Kristallmasse abgenutscht und aus Alkohol umkristallisiert. Das Hydrazid kristallisiert in schönen, glänzendweissen Blättchen, welche bei 144° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Die Analysen gaben folgende Werte:

I. 0.1629 gr Substanz gaben 0.3941 gr CO_2 und 0.0880 gr H_2O
II.[1] 0.1673 „ „ lieferten 27.0 cm³ N bei 18° und 738 mm
[2] 0.1362 „ „ „ 22.6 „ N „ 19° „ 732 „

Berechnet für $C_{17}H_{18}N_4O_2$	Gefunden I.	II.
C = 65.80 %	65.98 %	—
H = 5.81 %	6.00 %	—
N = 18.06 %		[1] 18.14 %
		[2] 18.38 %

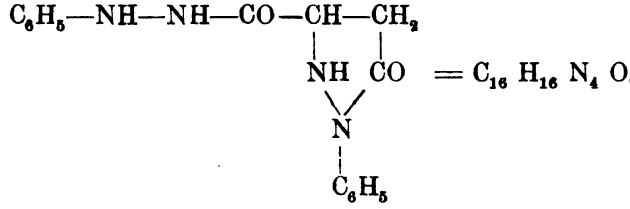
Wenn hier etwas analoges vorläge wie bei *Duden*, so hätten wir



$= C_{23} H_{26} N_6 O_2$.

Berechnet für	Gefunden		Berechnet für
$C_{17} H_{18} N_4 O_2$	I.	II.	$C_{23} H_{26} N_6 O_2$
C = 65.80 %	65.98 %	—	65.96 %
H = 5.81 %	6.00 %	—	6.26 %
N = 18.06 %	18.14 %	18.38 %	20.13 %
Molekulargew. 310	290.5		418.4

Wenn das sogenannte Phenylhydrazinbernsteinsäuredihydrazid von *Duden* das Hydrazid der 1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure wäre, so würde es verlangen:



$= C_{16} H_{16} N_4 O_2$

Berechnet für	Gefunden			Berechnet für
$C_{23} H_{24} N_6 O_2$	I.	II.	III.	$C_{16} H_{16} N_4 O_2$
C = 65.35 %	64.97 %	65.21 %	—	64.80 %
H = 5.97 %	5.92 %	6.22 %	—	5.44 %
N = 20.79 %	20.60 %	20.73 %	20.87 %	18.96 %

Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Körper des Herrn *Duden* sich auch richtiger auffassen lässt als: 1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäurephenylhydrazid, analog dem von mir beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäurephenylhydrazid.

Molekulargewichtsbestimmung.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Hydrazids der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure wurde nach der *Beckmann*'schen Methode der Siedepunktserhöhung durchgeführt. Herr *G. Walther* im hiesigen Laboratorium stellte mir seinen neu konstruierten verbesserten *Beckmann*-Apparat zur Verfügung, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank sage.

Durch den Versuch bestimmt man den Siedepunkt des Lösungsmittels, als welches Benzol angewandt wurde, bei dem betreffenden Volumen, dann die Erhöhung d nach dem Einbringen der Substanz, ebenfalls unter jedesmaligem Ablesen des Volums. Die Konstante K wird hier auf 100 cm³ Lösungsmittel bezogen.

Das Molekulargewicht ist demnach

$$M = K \frac{g\ 100}{d\ V} \qquad K = 32$$

g = angewandte Substanz.

Siedepunkt der Lösung bei 1.2 = 27.5 cm³ = 78.8525°
Erhöh. d. Siedepunkts „ „ „ 1.2 = 27.5 cm³ = 78.9640°
Erhöhung d = 0.1115

Berechnet für $C_{17}\ H_{18}\ N_4\ O_2$	Gefunden
310	290.5

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure.

10 gr reines 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäurephenylhydrazid werden fein gepulvert und in einem Liter Salzsäure, 1 Volumen konzentrierter Salzsäure + 2 Volumen Wasser, möglichst gut suspendiert, und das ganze Gemisch auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Sobald der Kolbeninhalt anfängt zu sieden, sorgt man unter häufigem, tüchtigem Umschütteln dafür, dass das Hydrazid immer vollständig von der Salzsäure umgeben ist. Nach

zirka zwei Stunden ist, wenn man mit der angegebenen Menge arbeitet, das Hydrazid vollständig gelöst, und in den meisten Fällen ist die Abspaltung von Phenylhydrazin nach einer weitern Stunde beendet. Natürlicherweise richtet sich die Zeit und die angewandte Menge Salzsäure, welche zur Verseifung notwendig ist, auch nach der Menge des verwendeten Hydrazids.

In allen Fällen soll man, sobald die Lösung des Hydrazids in der Salzsäure klar geworden ist und anfängt dunkelbraun zu werden, die Erhitzung sofort unterbrechen, da sich sonst leicht Zersetzungsprodukte der Pyrazolidoncarbonsäure bilden, welche die Ausbeute beeinflussen und die weitere Verarbeitung erschweren. Ueberhaupt empfiehlt es sich, nie mehr wie 10 gr Hydrazid auf einmal der Verseifung zu unterwerfen, da man sonst die Erhitzung eventuell tagelang fortsetzen muss, um eine vollständige Abspaltung von Phenylhydrazin zu erzielen.

Sobald die Reaktion beendet ist, kühlt man den Kolbeninhalt rasch ab und zieht die Säure mit Aether aus. Nach dem Abdestillieren des Aethers bleibt die Säure gewöhnlich als gelblich braune Kristallmasse zurück, die nach dem Trocknen direkt aus Benzol umkristallisiert werden kann.

Sind im Rückstand des Aetherauszuges schmierige Anteile vorhanden, so löst man den Rückstand in verdünnter Natriumcarbonatlösung und äthert alkalisch aus. Auf diesem Wege kann man schmierige Produkte entfernen, sowie etwa noch unverändertes Hydrazid der Pyrazolidoncarbonsäure gewinnen, das man eventuell dann nochmals der Verseifung unterziehen kann.

Hinterlässt der ätherische Auszug keinen Rückstand mehr, so säuert man mit Salzsäure bis zur Congoreaktion an und nimmt die Pyrazolidoncarbonsäure vollständig in Aether auf. Die auf diesem Wege gewonnene Säure ist schon ziemlich rein und zeigt nach 2—3 maligem Umkristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 139°.

Die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure bildet breite, farblose Nädelchen und ist in organischen Lösungsmitteln, Wasser, Säuren und Alkalien leicht löslich. Beim Erhitzen spaltet sie als echte Pyrazolidoncarbonsäure unter

gleichzeitiger Zersetzung Kohlensäure ab. Durch Eisenchlorid wird sie zu Pyrazolblau oxydiert. Sie kuppelt mit Diazobenzol und bildet mit Leichtigkeit ein Isonitrosoderivat.

Analyse:

I. 0.1882 gr Substanz gaben 0.4155 gr CO_2 und 0.0897 gr H_2O
II.[1] 0.1945 „ „ lieferten 21.8 cm³ N bei 20° und 745 mm
[2] 0.1985 „ „ „ 22.1 „ N „ 20° „ 743 „

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_3$	Gefunden I.	II.
C = 60.00 %	60.20 %	—
H = 5.45 %	5.29 %	—
O = 12.72 %	—	[1] 12.75 %
	—	[2] 12.46 %

Titration.

Die Säure wurde in kaltem Wasser gelöst und mit $^1/_{10}$ N. Natronlauge mit Phenolphtaleïn als Indikator titriert.
0.2185 gr Substanz brauchten 9.91 cm³ $^1/_{10}$ N. Na OH; daraus Molekulargewicht.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
220	220.5

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsaures Silber.

Die reine Säure wird in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und die erkaltete Lösung genau neutralisiert. Beim Versetzen dieser neutralen Lösung mit der berechneten Menge von Silbernitrat fällt das Silbersalz in weissen Flocken aus. Nach einigem Stehen im verdunkelten Exsiccator ist der Niederschlag kristallinisch geworden und wird nun sofort abgenutscht. Das Silbersalz ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, weshalb man es nur aus sehr konzentrierten Lösungen der Säure fällen kann. Es zersetzt sich äussert leicht am Lichte und scheidet beim Erwärmen in wässeriger Lösung einen hübschen Silberspiegel ab.

Analyse:

1. 0.1822 gr Substanz ergab 0.2715 gr CO_2 und 0.0598 gr H_2O
2. 0.1582 „ „ lieferten 11.8 cm^3 N bei 21° und 744 mm

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N_2Ag$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 40.36 %	40.64 %	—
H = 3.36 %	3.65 %	—
N = 8.56 %	—	8.38 %

Silberbestimmung:

0.2365 gr Substanz hinterliessen 0.0782 gr Ag.

Berechnet	Gefunden
Ag = 33.02 %	33.06 %

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsaures Calcium.

Die wässerige Lösung der Säure wird solange mit fein aufgeschlämmtem Calciumcarbonat gelinde gekocht, bis sich kein Calciumcarbonat mehr löst. Dann kocht man noch $^1/_2$ Stunde auf kleiner Flamme und filtiert dann vom überschüssigen Calciumcarbonat ab. Die klare Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich auf der Oberfläche eine Kristallhaut gebildet hat. Beim Erkalten scheidet sich das Calciumsalz in fast farblosen Schüppchen ab, die sich aber an der Luft durch Zersetzung leicht bräunen. Es kristallisiert mit drei Molekeln Wasser aus.

0.2028 gr des 24 Stunden an der Luft getrockneten Salzes entliessen bei 125° 0.0207 gr H_2O.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}O_3N_2)_2Ca + 3H_2O$	Gefunden
H_2O = 10.15 %	10.20 %

0.1821 gr H_2O freie Substanz gaben 0.0508 gr $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}O_3N_2)_2Ca$	Gefunden
Ca = 8.36 %	8.20 %

1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon

aus

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure.

Man löst die Phenylpyrazolidoncarbonsäure in konzentrierter Salzsäure und kühlt die Lösung mit Eiswasser gut ab. Sodann giesst man allmählich unter gutem Schütteln eine eiskalte wässerige Natriumnitritlösung dazu und zwar nimmt man auf 1 Molekel Säure 3 Molekel Natriumnitrit. Schon nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung intensiv gelb und man bemerkt gleichzeitig eine Kohlensäureentwicklung. Alsbald trübt sich die Lösung, und nach einiger Zeit scheidet sich das Oxim in dicken Flocken ab. Das Isonitrosoprodukt kristallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln und zeigte nach öfterem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 152°.

Es erwies sich als identisch mit dem von *Knorr* aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mittelst Natriumnitrit und Salzsäure dargestellten Körper. Ein gemischter Schmelzpunkt dieser beiden auf so verschiedenem Wege dargestellten Oxime zeigte keine Depression. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte dieses Resultat.

0.1400 gr Substanz gaben 30 cm^3 N bei 14° und 742 mm

Berechnet für C_{10} H_9 N_3 O_2	Gefunden
N = 20.69 %	20.53 %

1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-pyrazolon

aus der

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure.

Die Kuppelung der Phenylmethylpyrazolidoncarbonsäure mit Diazobenzolchlorid geschieht am besten in Eisessiglösung Da sich dabei Kohlendioxyd entwickelt und gleichzeitig die

Pyrazolidonsäure zum Pyrazolon oxydiert wird, wendet man auf eine Molekel Säure zwei Molekel Diazobenzolchlorid an.

Zu der eiskalten Eisessiglösung der Säure giesst man vorsichtig unter gutem Schütteln und Kühlen die frisch bereitete Diazobenzolchloridlösung. Allmählich färbt sich die Lösung dunkler, bis sie schliesslich eine rote Färbung annimmt; zugleich bemerkt man eine ziemlich starke Gasentwicklung, welche von der abgespaltenen Kohlensäure herrührt. Nach dem Aufhören der Reaktion lässt man das Gemisch noch einige Zeit stehen, versetzt dann mit verdünnter Kalilauge bis der braunrote Azokörper sich abscheidet. Der abgenutschte Niederschlag kristallisiert aus Alkohol in roten Kristallen mit bläulichem Flächenschimmer, zeigt die Eigenschaften des 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-pyrazolons und stimmt auch im Schmelzpunkt von 155° damit überein.

Stickstoffbestimmung:

0.1300 gr Substanz gaben 22.6 cm^3 N bei 15° und 743 mm

Berechnet für $C_{16} H_{14} N_4 O$	Gefunden
N = 20.14 %	19.93 %

II. p-Tolylhydrazin und Citraconsäure.

Citracon-p-tolylhydrazid.

Aequivalente Mengen von Citraconsäure und frisch dargestelltem gepulverten p-Tolylhydrazin werden in wässeriger Lösung am Rückflusskühler erhitzt. Nach zirka einer Stunde scheidet sich das Citracon-p-tolylhydrazid als gelber Kristallkuchen aus und man erhitzt dann noch solange weiter, bis die Mutterlauge klar geworden ist. Das Citracon-p-tolylhydrazid kristallisiert aus Alkohol in schön gelb gefärbten

Kristallen, welche den Schmelzpunkt 169° zeigen. Es ist unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in Aether, in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse:

0.1772 gr Substanz gaben 0.4324 gr CO_2 und 0.0905 gr H_2O
0.1475 „ „ „ 16.4 cm^3 N bei 20° und 731 mm

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}\ H_{12}\ N_2\ O_2$	I.	II.
C = 66.66 %	66.53 %	—
H = 5.55 %	5.68 %	—
N = 12.96 %	—	13.13 %

1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure-p-tolylhydrazid.

Das p-Tolylhydrazin wurde nach der Methode von *V. Meyer* (Ber. XVI, 2976) zur Darstellung von Phenylhydrazin analog gewonnen. Um das Tolylhydrazin ganz rein zu erhalten, was bei der nachfolgenden Reaktion von Wichtigkeit ist, wurde dasselbe noch zweimal im Vacuum destilliert und dann sofort weiter verarbeitet.

1 Molekel Citraconsäure wird zuerst in Wasser gelöst und dann dazu 2 Molekel des möglichst fein gepulverten p-Tolylhydrazins in kleinen Portionen unter tüchtigem Umschütteln gegeben. Es tritt zuerst wieder in den meisten Fällen unter geringer Erwärmung Lösung ein und diese wird dann in der üblichen Weise erhitzt. Nach 4—6stündigem Kochen scheiden sich an den Wänden bereits glänzende gelbliche Kristalle aus; im weitern Verlauf der Reaktion treten Oeltropfen auf, welche bald kristallinisch erstarren und sich zu Boden setzen. Sobald die überstehende Flüssigkeit klar geworden, ist der Prozess beendet. Etwa noch vorhandene ölige Anteile, welche besonders auftreten bei Verwendung

von nicht absolut reinem Tolylhydrazin, erstarren beim Erkalten ebenfalls und können trotz ihrer scheinbar amorphen Form direkt umkristallisiert werden.

Der gelbe abgesaugte Körper wird in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung kristallisiert das p-Tolylhydrazid der 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidoncarbonsäure in glänzenden, kleinen breiten Nadeln oder Blättchen, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren rein weiss sind und unter geringer Zersetzung zwischen 204° und 206° schmelzen. Das Tolylhydrazid ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und Salzsäure.

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. 0.1583 gr Substanz lieferten 0.3920 gr CO_2 und 0.0951 gr H_2O
2. 0.1632 „ „ „ 24.5 cm^3 N bei 24° und 738 mm.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{19}\ H_{22}\ N_4\ O_2$	I	II.
C = 67.45 %	67.53 %	—
H = 6.50 %	6.68 %	—
N = 16.56 %	—	16.45 %

1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure.

Die Darstellung dieser Säure geschieht prinzipiell auf demselben Wege wie diejenige der Phenylmethylpyrazolidoncarbonsäure.

5 gr des aufs feinste gepulverte 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure-p-tolylhydrazids werden mit 700 cm^3 verdünnter Salzsäure (1 Volum konzentrierter Salzsäure + 3 Volum Wasser) möglichst gut gemischt und dann auf dem Sandbade in der schon beschriebenen Weise erhitzt, indem man öfters tüchtig schüttelt. Arbeitet man mit kleinen Mengen, so wird nach 3—4 Stunden meistens alles Tolylhydrazid in Lösung gegangen sein. Sobald die Lösung gelb und klar geworden, ist die Verseifung vollendet. Manchmal,

besonders wenn man mit grösseren Mengen arbeitet, wird der Punkt der vollständigen Lösung überhaupt nie erreicht, und wenn man dann weiter erhitzt, so bilden sich braune bis violette Oxydationsprodukte, die die Ausbeute auf ein Minimum herabdrücken.

Auch hier gilt die Regel, dass, sobald die Flüssigkeit anfängt dunkel zu werden, man mit dem Erhitzen aufhören soll, auch wenn nicht alles in Lösung gegangen ist. Man trennt dann die Flüssigkeit vom ungelösten Teil und unterwirft letzteren nochmals der Verseifung. Ist die Verseifung vollendet, so wird die salzsaure Lösung rasch abgekühlt und sofort weiter verarbeitet, da sich sonst bei längerem Stehen die Flüssigkeit noch weiter oxydiert und dunkler wird.

Da die Tolylmethylpyrazolidoncarbonsäure auch noch schwachbasische Eigenschaften besitzt und sich daher aus der stark sauren Lösung schwer ausäthern lässt, stumpft man dieselbe mit Natriumcarbonat soweit ab, dass sie deutlich Lackmus rötet und gerade noch auf Congopapier schwach mineralsauer reagiert. Hierauf äthert man die Säure aus, und kristallisiert den Aetherrückstand, sofern er keine schmierigen Produkte enthält, nach dem Trocknen direkt aus reinem Toluol um.

Enthält aber der Rückstand braune oder bläuliche Oxydationsprodukte, so löst man denselben in verdünnter Natriumcarbonatlösung auf und äthert alkalisch aus. Hierauf versetzt man mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauern Reaktion und nimmt dann die Tolylmethylhydrazolidoncarbonsäure mit Aether auf. Auch bei dieser Behandlung werden die braunen und blauen Farbstoffe noch manchmal im Rückstand zu finden sein. In diesem Falle löst man die verunreinigte Säure in überschüssigem Toluol und kocht dann die Lösung längere Zeit mit wenig Tierkohle. Nach dem Abfiltrieren erhält man eine klare gelbliche Lösung, aus welcher nach dem Abdestillieren des überschüssigen Toluols die Tolylmethylpyrazolidoncarbonsäure in farblosen Nädelchen auskristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren ist sie rein und schmilzt bei 148°. Die Säure ist ziemlich schwer

löslich in kaltem Wasser und Aether; leicht in heissem Wasser, Benzol, Alkohol und Säuren.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1. 0.1440 gr Substanz ergab 0.3493 gr CO_2 und 0.0855 gr H_2O
2. 0.1670 „ „ „ 19 cm^3 N bei 19° und 735 mm.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}\ H_{14}\ N_2\ O_2$	I.	II.
C = 66.05 %	66.15 %	—
H = 6.42 %	6.60 %	—
N = 12.84 %	—	12.65 %

1-p-Tolyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon

aus

1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure.

Die eiskalte salzsaure Lösung der Tolylmethylpyrazolidoncarbonsäure wird mit dem doppelten der berechneten Menge von Natriumnitrit in wässeriger Lösung versetzt. Nach kurzer Zeit fällt das gelbe Oxim als dichter Niederschlag aus und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in prächtig gelben langen Nadeln, welche mehrmals umkristallisiert den Schmelzpunkt 173° zeigen. Das Oxim besitzt alle die von *W. Hippmeyer* (Diss. [Jena] Hannover 1894) angegebenen Eigenschaften, nur besitzt es einen um 3° zu niedrigen Schmelzpunkt. Um diese Erscheinung zu untersuchen, stellte ich das *Hippmeyer*'sche Oxim dar, indem ich zuerst das von *Knorr* (Ber. XVIII, 580) beschriebene 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon durch Kondensation von p-Tolylhydrazin mit Acetessigester darstellte, dieses in Salzsäure löste und mit der berechneten Menge Natriumnitrit behandelte. Das mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Oxim zeigte, entgegen den Angaben von *Hippmeyer*, ebenfalls den Schmelzpunkt 173°.

Ein Gemisch der beiden auf so verschiedenem Wege dargestellten Oxime zeigte den unveränderten Schmelzpunkt 173°.

Damit war die Identität der beiden Körper bewiesen und damit zugleich der Konstitutionsbeweis der 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure erbracht.

III. Xylylhydrazin und Citraconsäure.

Citraconxylylhydrazid (2.4).

Das 2.4 Dimethylphenylhydrazin stellte ich nach dem Verfahren von *Willgerodt* und *Klein* J. pr. (2) 60.102 dar, welche Methode bis zu 40% Xylylhydrazin gibt.

Aequivalente Mengen von Citraconsäure und Xylylhydrazin werden in wässeriger Lösung solange am Rückflusskühler erhitzt, bis sich die rötliche Kristallmasse in der Mutterlauge abgeschieden hat. Aus Alkohol mehrmals umkristallisiert erhielt ich den Körper in schönen orangeroten Kristallen, welche den Schmelzpunkt 129° zeigten. Das Xylylhydrazid der Citraconsäure ist unlöslich in Wasser und Salzsäure, schwer löslich in Aether.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

1. 0.1832 gr Substanz gaben 0.4568 gr CO_2 und 0.0977 gr H_2O
2. 0.2426 „ „ „ 26.6 cm^3 N bei 19° und 739 mm.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{18}\ H_{14}\ N_2\ O_2$	I.	II.
C = 67.82 %	68.00 %	—
H = 6.08 %	5.92 %	—
N = 12.17 %	—	12.28 %

Mit der Darstellung dieses Körpers musste ich mich begnügen, da mit 2 Molekeln Xylylhydrazin die Reaktion kein Resultat ergab.

IV. p-Nitrophenylhydrazin und Citraconsäure.

Citracon-p-nitrophenylhydrazid.

Das p-Nitrophenylhydrazin wurde nach der Methode von *Bamberger* und *Kraus* (B. XXIX, 1834) dargestellt.

1 Molekel p-Nitrophenylhydrazin werden mit 1 Molekel Citraconsäure auf die schon beschriebene Weise mit einander in wässeriger Lösung erhitzt. Nach zirka 2 stündigem Kochen hatte sich das p-Nitrophenylhydrazid der Citraconsäure als braune, kristallinische Masse, zum Teil schon als schöne Kristalle ausgeschieden. Die aus Alkohol kristallisierten bräunlichroten Nadeln schmelzen bei 205° unter Zersetzung. Das Citracon-p-nitrophenylhydrazid ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform; leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

Auch beim p-Nitrophenylhydrazin führte die Kondensation von 2 Molekeln mit 1 Molekel Citraconsäure zu keinem verarbeitungsfähigen Produkt.

Analyse:

1. 0.1509 gr Substanz ergaben 0.2950 gr CO_2 und 0.0468 gr H_2O
2. 0.1604 „ „ „ 24.5 cm^3 N bei 21° und 733 mm.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{11}\ H_9\ N_3\ O_4$	I.	II.
C = 53.44 %	53.30 %	—
H = 3.64 %	3.44 %	—
N = 17.00 %	—	16.96 %

II.

Ueber

α-Methyl-$\gamma\delta$-Pentensäure.

Theoretischer Teil.

Als *Fichter* und *Sonneborn* bei Anlass der Darstellung der Vinylessigsäure den Dissociationskoëfficienten dieser Säure bestimmten, fanden sie das überraschende Resultat, dass die Vinylessigsäure eine höhere Dissociationskonstante aufwies als die isomere Crotonsäure

Vinylessigsäure	Crotonsäure
$CH_2 = CH—CH_2—COOH$	$CH_3—CH = CH—COOH$
$K = 0.0038$	$K = 0.0020$

Sie konnten sich anfangs diese Abweichung von der von *Ostwald* aufgestellten Regel, wonach die Leitfähigkeit der (ungesättigten) Säuren mit der Entfernung des negativen Substituenten von der Carboxylgruppe abnimmt, nicht erklären. Danach sollte also die Dissociationskonstante der $\alpha\beta$-ungesättigten Crotonsäure grösser sein als diejenige der $\beta\gamma$-Säure, der Vinylessigsäure. Diese scheinbare Ungesetzmässigkeit der Vinylessigsäure gab den Anstoss zu den Untersuchungen isomerer Reihen von ungesättigten Säuren, die sich nur durch die Stellung der Doppelbindung unterschieden, in Bezug auf deren Leitfähigkeit. Die Untersuchungen, welche von *Pfister* im hiesigen Laboratorium (Diss. Basel 1903) ausgeführt wurden, ergaben das Resultat, dass allgemein die $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren einen höhern Dissociationskoëfficienten besitzen als die $\alpha\beta$, $\gamma\delta$ etc. ungesättigten Säuren.

Fichter erklärte diese Tatsache, indem er die *Thiele*'sche Theorie der Partialvalenzen (Ann. 306.89) zu Hülfe nahm, wonach die $\alpha\beta$-ungesättigte Säure ein gesättigteres Gebilde vorstellt als eine $\beta\gamma$-ungesättigte Säure. Danach ist es klar, dass das gesättigtere System auch weniger Neigung besitzt zu dissociieren als das ungesättigtere Gebilde, und darum

hat die $\beta\gamma$-ungesättigte Säure einen höhern Dissociationsgrad als die $\alpha\beta$-ungesättigte Säure (vgl. *Fichter*, Ueber ungesättigte Säuren. Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft, Bd XVI.)

Pfister hatte ausschliesslich die isomeren Penten- und Hexensäuren mit unverzweigter Kette untersucht, und es war interessant zu wissen, wie sich z. B. die in α-Stellung alkylierten Pentensäuren bezüglich ihrer Leitfähigkeit verhielten.

Die α-Methyl-$\alpha\beta$-Pentensäure wurde von *Ostwald*, die α-Methyl-$\beta\gamma$-Pentensäure wurde von *Rudin* in dieser Richtung studiert, und es war nun noch von Wichtigkeit zu untersuchen wie sich das dritte isomere Glied dieser Reihe, die α-Methyl-$\gamma\delta$-Pentensäure, in Bezug auf die Leitfähigkeit verhalte, und dies gab mir den Anlass zur Darstellung dieser Säure.

Nebenbei studierte ich an der α-Methyl-$\gamma\delta$-Pentensäure die Umlagerung mit Natronlauge und das Verhalten bei der Behandlung mit *Fittig*'scher Schwefelsäure.

Die Darstellung der α-Methyl-$\gamma\delta$-Pentensäure wurde analog der Synthese der α-Aethyl-$\gamma\delta$-Pentensäure von *Hjelt* (Ber. XXIX, 1856) durchgeführt, nämlich nach dem Schema der Malonestersynthesen: Natriummalonester wurde in Reaktion gebracht mit Allyljodid und lieferte direkt den Allylmalonester

$$CHNa\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + CH_2{=}CH{-}CH_2J \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + NaJ$$

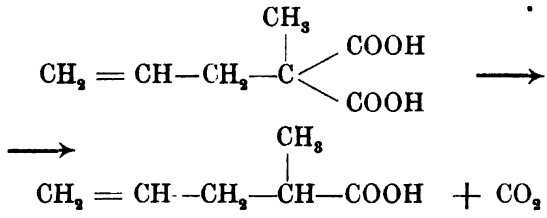
Dieser schon von *Konrad* und *Bischoff* (Ann. 204. 168) dargestellte Ester wurde nochmals mit Natriumäthylat behandelt und der entstandene Natriumallylmalonester reagierte mit Methyljodid unter Bildung des Methylallylmalonesters

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CNa\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + CH_3J \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + NaJ$$

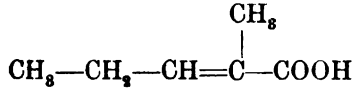
Der Methylallylmalonester wurde verseift und ergab die Methylallylmalonsäure, die mit Hilfe ihres Bariumsalzes rein erhalten wurde.

Wie alle Malonsäuren, spaltet die Methylallylmalonsäure beim vorsichtigen Erhitzen Kohlensäure ab, und liefert durch fraktionierte Destillation die gesuchte α-Methyl-γδ-Pentensäure.



Die Messungen, die *Rudin* an der α-Methyl-βγ-Pentensäure anstellte, bestätigten in noch eklantanterer Weise die von *Pfister* aufgestellte Gesetzmässigkeit, indem bei der α-Methyl-βγ-Pentensäure der Dissociationskoëfficient dreimal so gross ist wie bei der α-Methyl-αβ-Pentensäure.

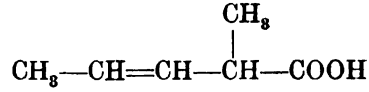
α-Methyl-αβ-Pentensäure



K = 0.0010

nach *Rudin*

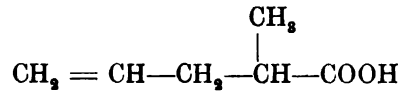
α-Methyl-βγ-Pentensäure



K = 0.0030

nach *Rudin*

α-Methyl-γδ-Pentensäure



K = 0.0021

nach eigenen Messungen.

Wie man aus dem Dissociationskoëfficienten der α-Methyl-γδ-Pentensäure sieht, ist auch diese Säure, wie zu erwarten war, der von *Fichter* aufgestellten Regelmässigkeit gefolgt, und durch die Untersuchungen dieser Reihe der drei isomeren methylierten Pentensäuren ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der *Fichter*'schen Auffassung geleistet worden.

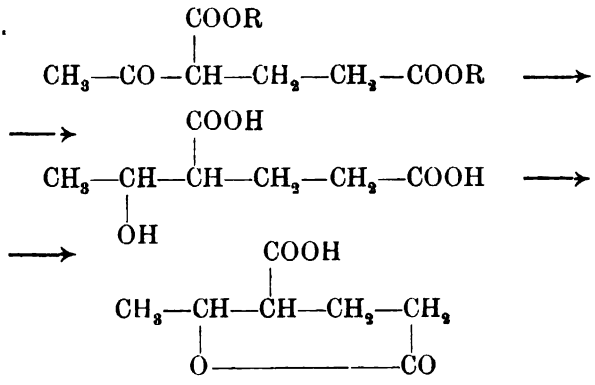
Die bisherigen Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit der ungesättigten Säuren haben gezeigt, dass die Bestimmung des Dissociationskoëfficienten uns ein wichtiges Mittel in die Hand gibt, die Stellung der Doppelbindung in der Molekel einer ungesättigten Säure zu ermitteln.

Fittig zeigte in seinen klassischen Arbeiten über ungesättigte Säuren (Ann. 283. 47) eine genaue Methode zur Unterscheidung $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigter einbasischer Säuren, indem er nachwies, dass die $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren durch Kochen mit Natronlauge sich in die isomeren $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren umlagern.

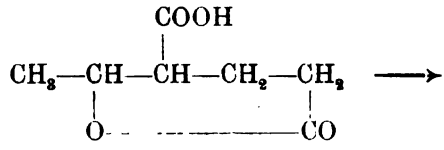
Fittig und *Spenzer* (Ann. 283. 80) versuchten in der gleichen Zeit auch Unterscheidungsmerkmale der $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren aufzufinden, da die Kenntnisse über die Säuren, welche die Doppelbindung weiter von der Carboxylgruppe entfernt hatten, damals noch sehr geringe waren.

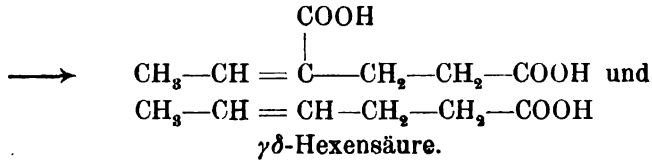
Fittig und *Spenzer* hatten als einzige $\gamma\delta$-ungesättigte Säure die Allylessigsäure oder $\gamma\delta$-Pentensäure vor sich und versuchten nun dieselbe durch Natronlauge umzulagern. Dabei stellten sie die Tatsache fest, dass sich die $\gamma\delta$-Pentensäure sebst nach energischer Einwirkung nicht umlagerte und sich auch dabei keine nachweisbare Spur einer Oxysäure gebildet hatte.

Fichter veröffentlichte im Jahre 1896 eine neue Synthese zur Gewinnung $\gamma\delta$-ungesättigter Säuren, nämlich durch Destillation von δ-Caprolacton-γ-carbonsäure, welch letztere er aus Acetoglutarsäureester durch Reduktion erhalten hatte (*Fichter*, Habilitationsschrift, Basel 1896).



Diese δ-Laktonsäure destilliert lieferte neben α-Aethylidenglutarsäure die γδ-Hexensäure



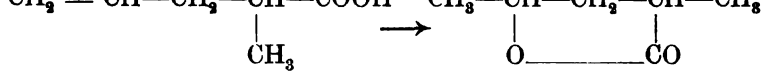


γδ-Hexensäure.

An dieser Säure stellte nun *Fichter* die Umlagerungsversuche mit Natronlauge an, und wies aufs schärfste nach, dass die γδ-Hexensäure weder eine Verschiebung der Doppelbindung erleidet, noch sich eine nachweisbare Spur einer Oxysäure gebildet habe. Damit war der von *Fittig* nur mutmasslich ausgesprochene Satz: „γδ-ungesättigte Säuren werden durch Natronlauge nicht verändert", zur Gewissheit geworden. Ist die von *Fichter* so bestimmt ausgesprochene Eigenschaft der γδ-ungesättigten Säuren richtig, so darf sich auch die α-Methyl-γδ-Pentensäure durch Natronlauge nicht umlagern.

In der Tat zeigte es sich hier, dass die α-Methyl-γδ-Pentensäure vollständig indifferent gegen Natronlauge ist. Es konnte weder βγ- noch αβ-ungesättigte Säure, noch eine Spur einer Oxysäure nachgewiesen werden.

Eine weitere Eigenschaft der γδ-ungesättigten Säuren, wonach dieselben durch Schwefelsäure in γ-Lactone umgewandelt werden, konnte an der α-Methyl-γδ-Pentensäure ihre Bestätigung finden. Bei der von *Fittig* (Ann. 283. 51) angegebenen Behandlung ging sie glatt in das α-Methylvalerolacton über, das zuerst von *Fittig* und *Gottstein* (Ann. 216. 32) durch Reduktion aus α-Methyllävulinsäure, und von *Rudin* (Diss. Basel 1903) aus α-Methyl-βγ-Pentensäure dargestellt wurde.



Experimenteller Teil.

Methylallylmalonester.

Der zur Darstellung verwendete Allylmalonester wurde nach den Angaben von *Konrad* und *Bischoff* (Ann. 204. 168) durch Einwirkung von Allyljodid auf eine 10% alkoholische Lösung von Natriummalonester dargestellt. Der reine Ester siedet zwischen 219° und 221°; die Hauptmenge geht zwischen 217° und 225° über.

Natrium wird in bekannter Weise in absolutem Alkohol gelöst und zu der erkalteten Lösung allmählich unter gutem Umschütteln die berechnete Menge von Allylmalonester beigefügt. Der entstandene Natriumallylmalonester bleibt im Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten wird der Kolben mittelst eines Vorstosses mit dem Rückflusskühler verbunden, und zu der Lösung des Natriumallylmalonesters mit Hilfe eines Tropftrichters langsam die berechnete Menge von Methyljodid unter tüchtigem Umschütteln zufliessen gelassen. Bald erwärmt sich das Gemisch unter Abscheidung von Jodnatrium und am Ende der Reaktion gerät die Flüssigkeit sogar manchmal zum Sieden. Man muss daher besonders am Schlusse das Methyljodid äusserst vorsichtig zutropfen, um eine zu starke Erhitzung der Reaktionsmasse zu vermeiden.

Zur Vollendung der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch noch zirka 2—3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert. Dann wird der Alkohol aus dem Salzbade abdestilliert und das vollständig erkaltete Gemisch in einen Schüttelzylinder in Eiswasser gegossen. Der Methylallylmalonester scheidet sich als ein gelb gefärbtes Oel ab, welches

in Aether aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet wird. Nach dem Abdestillieren des Aethers wird der Ester fraktioniert. Er geht im Vacuum bei 14 mm zwischen 104° und 110° über, der reine Ester siedet zwischen 107° und 109°.

Zur nachfolgenden Verarbeitung auf Methylallylmalonsäure kann man auch noch die zwischen 100° und 104° und 110° und 117° übergehenden Fraktionen verwenden, da dieselben durch geringe Mengen von Methyl- oder Allylmalonester verunreinigter Methylallylmalonester sind.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

1. 0.1638 gr Substanz gaben 0.3705 gr CO_2 und 0.1254 gr H_2O
1. 0.1522 „ „ „ 0.3431 „ CO_2 „ 0.1142 „ H_2O

Berechnet für	Gefunden	
$C_6\ H_{10}\ O_2$	I.	II.
C = 61.68 %	61.66 %	61.49 %
H = 8.41 %	8.50 %	8.34 %

Methylallylmalonsäure.

Der Methylallylmalonester wird am Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit dem dreifachen der berechneten Menge konzentrierter Kalilauge erhitzt. Zur Einleitung der Verseifung wird vorher etwas Alkohol zugesetzt. Man erwärmt das Gemenge bis sich der Ester vollständig aufgelöst hat, in welchem Falle dann die Verseifung vollendet ist.

32 gr Methylallylmalonester wurden mit 50 gr Kalilauge, gelöst in 50 cm^3 Wasser, auf die beschriebene Art und Weise $1\,^1/_2$ Tage erhitzt, nach welcher Zeit die Verseifung beendet war. Die Ausbeute an roher Säure ist beinahe theoretisch.

Die stark alkalische Lösung wird 1—2 Mal mit Aether ausgezogen, um etwa noch nicht zersetzten Ester zu entfernen, dann vorsichtig mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und sodann die abgeschiedene Säure vollständig in Aether aufgenommen.

Die Methylallylmalonsäure kristallisiert aus Petroläther in kleinen farblosen, zu Büscheln angeordneten Nadeln, welche den Schmelzpunkt 87°—88° zeigen.

Sie ist leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwerer in Benzol, Chloroform und Petroläther.

Analyse:

1. 0.1986 gr Substanz ergab 0.3890 gr CO_2 und 0.1161 gr H_2O
2. 0.1892 „ „ „ 0.3692 „ CO_2 „ 0.1090 „ H_2O

Berechnet für	Gefunden	
$C_7\ H_{10}\ O_4$	I.	II.
C = 53.16 %	53.21 %	53.37 %
H = 6.32 %	6.39 %	6.48 %

Titration:

0.1715 gr Substanz brauchten zur Neutralisation 21.6 cm³ $^1/_{10}$ N. Na OH.

Berechnet für $C_5\ H_8\ (COOH)_2$	Gefunden
21.7 cm³	21.6 cm³

Methylallylmalonsaures Silber.

Aus der mit Ammoniak genau neutralisierten Lösung der Säure in Wasser fällt mit Silbernitrat das Silbersalz als weisser kristallinischer Niederschlag aus, welcher am Lichte sich leicht zersetzt.

Analyse:

1. 0.1528 gr Substanz gaben 0.1279 gr CO_2 und 0.0330 gr H_2O und hinterliessen 0.0885 gr Ag.
2. 0.1490 gr Substanz gaben 0.1238 gr CO_2 und 0.0310 gr H_2O und hinterliessen 0.0867 gr Ag.

Berechnet für	Gefunden	
$C_7\ H_8\ O_4\ Ag_2$	I.	II.
C = 22.58 %	22.82 %	22.65 %
H = 2.14 %	2.39 %	2.30 %
Ag = 58.03 %	57.91 %	58.19 %

Methylallylmalonsaures Calcium.

Methylallylmalonsäure wurde $1^1/_2$ Stunden mit überschüssigem fein gepulvertem Calciumcarbonat vorsichtig erhitzt, vom Calciumcarbonat abfiltriert und auf dem Wasserbade bis zur Kristallisation eingedampft. Da das Calciumsalz in heissem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem, so wird aus der heissen Lösung alles Salz auskristallisiert, eine kalt gesättigte Lösung hergestellt und diese im bedeckten Becherglas auf dem Wasserbade zur Kristallisation gebracht. Das Calciumsalz kristallisiert in kleinen farblosen Schüppchen aus.

Eine Calciumbestimmung ergab folgende Werte:

1. 0.2306 gr Substanz gaben 0.1578 gr Ca SO_4
2. 0.1275 „ „ „ 0.0878 „ „ „

Berechnet für	Gefunden	
C_7 H_8 O_4 Ca	I.	II.
Ca = 20.40 %	20.12 %	20.23 %

Methylallylmalonsaures Barium.

Auch das Bariumsalz der Methylallylmalonsäure ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Es wird auf die gleiche Weise wie das Caliumsalz gewonnen, durch Neutralisieren der Säure mit Bariumcarbonat und Erhitzen der kalt gesättigten wässerigen Lösung. Es kristallisiert in glänzenden weissen Blättern mit 1 Molekel Wasser.

Analyse:

0.1870 gr Substanz entliessen bei 200° 0.0111 gr H_2O und ergaben 0.1390 gr Ba SO_4

Berechnet für C_7 H_8 O_4 Ba + H_2O	Gefunden
H_2O = 5.78 %	5.93 %
Berechnet für C_7 H_8 O_4 Ba	Gefunden
Ba = 46.75 %	46.44 %

α-Methyl-γδ-Pentensäure.

Die umkristallisierte, fast reine Methylallylmalonsäure wurde behufs besserer Reinigung in ihr Bariumsalz verwandelt und dieses aus heissem Wasser auskristallisiert. Dann wurde dieses Salz in wenig kaltem Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, die abgeschiedene Methylallylmalonsäure in Aether aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Aethers als reine Säure verwendet.

Die Methylallylmalonsäure wird im Destillierkolben vorsichtig bis zur beginnenden Kohlensäureentwicklung erhitzt und dann die Reaktion mit ganz kleiner Flamme zu Ende geführt. Wenn die Kohlensäureabspaltung aufgehört hat, steigt das Thermometer rasch auf 190°, und nun beginnt die α-Methyl-γδ-Pentensäure zwischen 190° und 200° überzudestillieren und den typischen Geruch der ungesättigten Fettsäuren zu verbreiten. Das Destillat wurde der fraktionierten Destillation unterworfen und so die reine farblose Säure, welche bei 193°—194° übergeht, gewonnen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1980 gr Substanz lieferten 0.4576 gr CO_2 und 0.1601 gr H_2O

Berechnet für $C_6H_{10}O_2$	Gefunden
C — 63.15 %	63.03 %
H — 8.77 %	8.94 %

Titration:

0.1646 gr Substanz verbrauchten zur vollständigen Neutralisation 14.4 cm³ $^1/_{10}$ N. Na OH.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2$	Gefunden
14.43 cm³ $^1/_{10}$ N. Na OH	14.40 cm³ $^1/_{10}$ N. Na OH

α-Methyl-γδ-pentensaures Silber.

Die α-Methyl-γδ-Pentensäure wird in kaltem Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisiert. Beim Versetzen dieser Lösung mit der berechneten Menge Silbernitrat fällt das

Silbersalz als weisser Niederschlag aus. Nach 2 stündigem Stehen im verdunkelten Vacuumexsiccator kristallisiert es in schönen, zu Büscheln am Boden angeordneten, prismenförmigen Nadeln aus, die an der Luft ziemlich unbeständig sind. Die Analyse und Silberbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1606 des im Vacuumexsiccator getrockneten Salzes gaben 0.1936 gr CO_2 und 0.0620 gr H_2O und hinterliessen im Schiffchen 0.0781 gr Ag.

Berechnet für $C_6H_9O_2Ag$	Gefunden
C = 32.58 %	32.87 %
H = 4.07 %	4.21 %
Ag = 48.85 %	48.63 %

α-Methyl-γδ-pentensaures Calcium.

Das Calciumsalz wird analog der schon bei der Methylallylmalonsäure beschriebenen Art durch Neutralisieren der α-Methyl-γδ-Pentensäure mit Calciumcarbonat erhalten. Auch dieses Salz ist in heissem Wasser bedeutend schwerer löslich als im kalten, und kristallisiert darum aus der kalt gesättigten Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade in seidenglänzenden, weissen, strahlig angeordneten, dichten Nadeln aus, mit 5 Molekeln Kristallwasser.

0.1712 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 175° 0.0435 gr H_2O und ergaben 0.0653 gr $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$	Gefunden
H_2O = 25.28 %	25.41 %
Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2Ca$	Gefunden
Ca = 15.07 %	15.06 %

Messung des Dissociationskoëfficienten der α-Methyl-γδ-Pentensäure.

Die Bestimmung der Dissociationskonstanten wurde nach der Methode von *Kohlrausch* ausgeführt. Die Ausrechnung geschah nach der Formel

$$K = \frac{a^2}{(1-a).v.} \cdot 10^2$$

in welcher v das Volumen bezeichnet auf das eine Normallösung der Säure verdünnt wurde, wenn sie vorher das Volumen 1 hatte; $a = \frac{\Lambda}{\Lambda\infty}$ ist der Dissociationsgrad; Λ ist das Aequivalentleitvermögen und $\Lambda\infty = 378$ bezeichnet das Aequivalentleitvermögen einer Methylpentensäure bei unendlicher Verdünnung. K ist die Dissociationskonstante.

Die Messung wurde bei einer Temperatur $t = 25^0$ vorgenommen und gab folgende Werte:

v	Λ	a	K
16	6.928	0.01833	0.002139
32	9.842	0.02604	0.002159
64	14.00	0.03703	0.002225
128	19.487	0.05155	0.002188
256	26.85	0.07102	0.002121
512	37.48	0.09914	0.002132
1024	52.05	0.1377	0.002148

Mittlerer Wert: $K = 0.002159$

α-Methyl-$\gamma\delta$-Pentensäure mit Natronlauge gekocht.

4 gr α-Methyl-$\gamma\delta$-Pentensäure wurde mit dem 20 fachen der äquivalenten Menge 20 % Natronlauge 24 Stunden am Rückflusskühler im Kupferkolben erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure vorsichtig angesäuert und mit Aether mehrere Male ausgezogen. Der Aetherauszug wurde mit Wasserdampf solange destilliert bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation sollte etwa gebildete Oxysäure enthalten, reagierte aber vollständig neutral. Der Aetherauszug hinterliess keinerlei Spuren einer organischen Substanz.

Das saure Destillat wurde durch Natriumcarbonat genau neutralisiert und die durch Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltenen Natriumsalze wurden der Behandlung mit ver-

dünnter Schwefelsäure nach *Fittig* (Ann. 283. 51) unterworfen. Aus der mit Soda alkalisch gemachten Lösung wurde das gebildete Lakton mit Aether extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde das Lakton der fraktionierten Destillation unterworfen. Es siedete genau nach den Angaben von *Fittig* und *Gottstein* (Ann. 216. 32) konstant bei 205° und ist also das α-Methylvalerolacton, das auch von *Rudin* aus der α-Methyl-βγ-pentensäure dargestellt wurde.

Die zurückgebliebene sodaalkalische Lösung wurde angesäuert und nochmals der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat konnte weder unveränderte α-Methyl-γδ-pentensäure noch etwa umgelagerte α-Methyl-αβ-pentensäure nachgewiesen werden. Also auch dies wieder ein Beweis, dass γδ-ungesättigte Säuren durch Natronlauge nicht umgelagert werden.

α-Methyl-γδ-pentensäure-p-toluid.

α-Methyl-γδ-Pentensäure wurde mit wenig überschüssigem p-Toluidin am Steigrohr etwa 3 Stunden lang erhitzt. Das braune Reaktionsgemisch wurde in einem Anschützkolben im Oelbade zuerst von Wasser und überschüssigem p-Toluidin befreit und dann im Vacuum bei 16 mm erhitzt. Bei 150° ging das hellgelb gefärbte Toluid über und erstarrte nach dem Abkühlen zu einer weissen Kristallmasse. Aus verdünnter Essigsäure kristalliert das α-Methyl-γδ-pentensäure-p-toluid in farblosen Nadeln, die den Schmelzpunkt 70° zeigen. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Ligroïn und kristallisiert auch aus letzterem Lösungsmittel in Nadeln.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0.1850 gr Substanz gaben 11.8 cm³ N bei 20° und 745 mm

Berechnet für $C_{18}H_{17}ON$	Gefunden
N = 6.89 %	7.15 %

Zusammenstellung der Resultate.

Citraconsäure und Phenylhydrazin reagieren auf zweierlei Weise mit einander:

1. 1 Molekel Citraconsäure und 1 Molekel Phenylhydrazin kondensieren sich zum Citraconphenylhydrazid.
2. 1 Molekel Citraconsäure und 2 Molekeln Phenylhydrazin schliessen den Pyrazolidonring in der Art, dass sich das Hydradzid der 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure bildet.
3. Durch Verseifung dieses Hydrazids mit Salzsäure gelangt man zur 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure.

   Die Konstitution dieser Säure wurde durch folgende Reaktion bewiesen:

   a) Mit salpetriger Säure liefert die Phenylpyrazolidoncarbonsäure unter Kohlendioxydabspaltung und gleichzeitiger Oxydation das bekannte 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon.

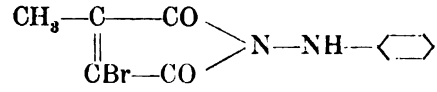
   b) Mit Diazobenzol kuppelt die Säure und liefert ebenfalls unter Entwicklung von Kohlensäure und Oxydation das schon längst untersuchte 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-pyrazolon.

   c) Als echtes Pyrazolonderivat wird die Säure durch Eisenchlorid zu Pyrazolblau oxydiert.
4. Citraconsäure und p-Tolylhydrazin reagieren in ganz analoger Weise miteinander: mit 1 Molekel p-Tolylhydrazin bildet die Citraconsäure das cyclische Citracon-p-tolylhydrazid; mit 2 Molekeln p-Tolylhydrazin kondensiert sich 1 Molekel Citraconsäure unter Bildung des 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure-p-tolylhydrazids.

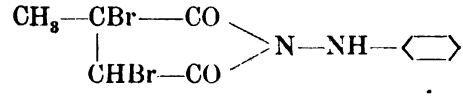
5. Dieses Hydrazid, mit Salzsäure verseift, liefert die 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure. Mit salpetriger Säure liefert dieselbe unter Oxydation und Kohlensäureabspaltung das von *Hippmeyer* dargestellte 1-p-Tolyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon, wodurch auch die Konstitution dieser Säure bewiesen ist.
6. Mit Xylylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin konnten die entsprechenden Pyrazolidonderivate nicht erhalten werden. Dagegen kondensieren sich äquivalente Mengen der Hydrazine und Citraconsäure zu den cyclischen Hydraziden der Citraconsäure. Citraconxylylhydrazin und Citracon-p-nitrophenylhydrazid.
7. Die Versuche in das Bromcitraconphenylhydrazid noch eine Molekel Phenylhydrazin einzuführen, analog der Einführung von Anilin in das Bromcitraconanil, führten zu einem negativen Resultat.
8. Die Messung des Dissociationskoëfficienten der α-Methyl-$\gamma\delta$-Pentensäure zeigte, dass auch diese Säure der von *Fichter* aufgestellten Gesetzmässigkeit gefolgt ist.
9. Durch Natronlauge wird die α-Methyl-$\gamma\delta$-Pentensäure nicht umgelagert. Durch die Behandlung mit *Fittig*'scher Schwefelsäure liefert sie glatt das α-Methylvalerolacton.

Die in dieser Arbeit neu beschriebenen Substanzen sind folgende:

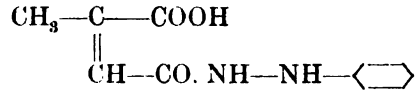
1. Bromcitraconphenylhydrazid



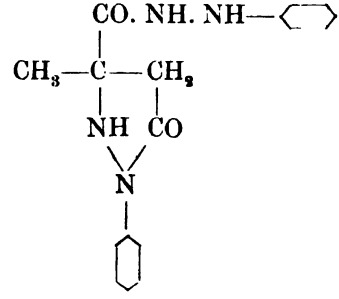
2. Dibrombrenzweinsäurephenylhydrazid



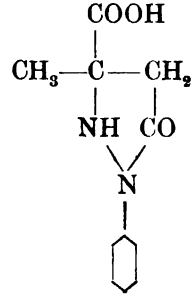
3. Citraconphenylhydrazidsäure



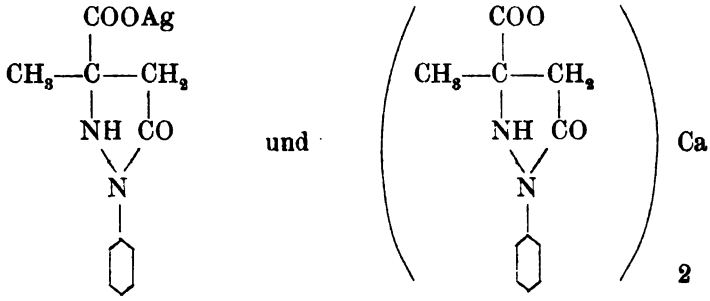
4. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäurephenylhydrazid



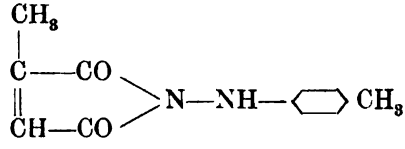
5. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure



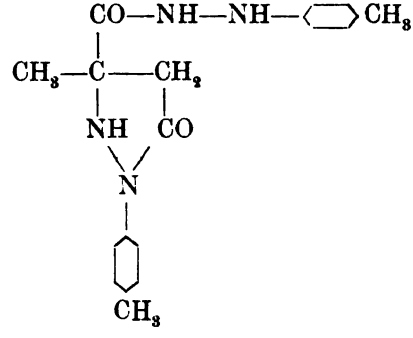
Davon das Silber- und das Calciumsalz:



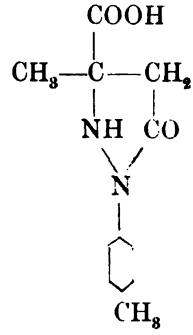
6. Citracon-p-tolylhydrazid



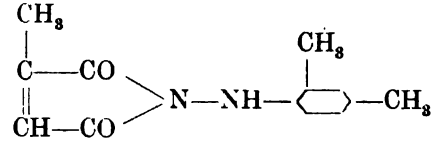
7. 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure-p-tolylhydrazid



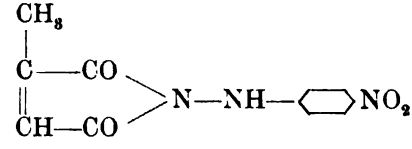
8. 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure



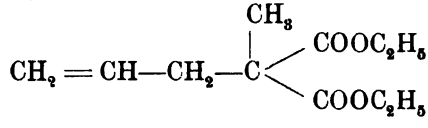
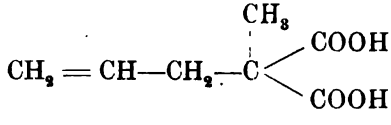
9. Citraconxylylhydrazid



10. Citacon-p-nitrophenylhydrazid



11. Methylallylmalonester



12. Methylallylmalonsäure.